

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60174707 A

(43) Date of publication of application: 09 . 09 . 85

(51) Int. Cl

A61K 7/06

(21) Application number: 58032092

(71) Applicant: KANEBO LTD

(22) Date of filing: 21 . 02 . 84

(72) Inventor: KANAYAMA HIROSHI
INUI MASAYOSHI
ANDO SATOSHI
NOHARA SABURO

(54) HAIR COSMETIC

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a hair cosmetic containing zeolite fine particles holding metallic ions selected from silver, copper and zinc, having excellent antibacterial property and preventive effect to dandruff and itchiness, giving hair with smoothness and excellent feeling, free from irritation to the skin, and safe to the human body.

holding at least one kind of metallic ion selected from silver, copper and zinc and preferably having a specific surface area of 150W1,000m²/g. The amount of the zeolite in the whole composition is 0.001W 50wt%, preferably 0.1W20wt%. The amount of the metal in the zeolite is 230wt%, preferably 0.01W5wt% for silver, and 235wt%, preferably 0.01W15wt% for copper and zinc. The average particle diameter of the zeolite is preferably 22μ, and the maximum diameter is preferably 210μ.

CONSTITUTION: The hair cosmetic having the above effects can be prepared by adding zeolite fine particles

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-174707

⑫ Int.Cl.
A 61 K 7/06識別記号 庁内整理番号
8115-4C

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 頭髪用化粧料

⑮ 特願 昭59-32092

⑯ 出願 昭59(1984)2月21日

⑰ 発明者 金 山 博 小田原市寿町5丁目12番13号 今井アパート309号
 ⑱ 発明者 乾 全 良 神奈川県中郡大磯町大磯1161番地の8
 ⑲ 発明者 安 藤 聰 大阪市城東区鶴野西5-1番2-604号
 ⑳ 発明者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号
 ㉑ 出願人 繩 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

BEST AVAILABLE COPY

明細書

1. 発明の名称

頭髪用化粧料

2. 特許請求の範囲

(1) 銀、銅、亜鉛からなる群から選択された金属イオンの少なくとも一つを保持している微粒子状のゼオライトを含有していることを特徴とする頭髪用化粧料。

(2) 前記の微粒子状ゼオライトが、組成物の重量に対して0.001~50重量%含有している特許請求の範囲第(1)項記載の頭髪用化粧料。

(3) 前記の微粒子状ゼオライトが、150~1000mg/m²の比表面積を有しているものである特許請求の範囲第(1)項記載の頭髪用化粧料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は後記特定の微粒子状ゼオライトを頭髪用化粧料の基剤に配合することによって改良された頭髪用化粧料に関する。更に詳しくは、抗菌性(殺菌作用)、フケ防止効果、かゆみ防止効果、通り性、尘埃の良好な頭髪用化粧料に関する。

頭皮のフケおよびかゆみの発生要因は複雑で未だ明らかではないが、文献によると頭皮に微生物が増殖することによりフケおよびかゆみの発生は著しく促進されるともいわれている。

従来、コロイド状硫酸、硫酸セレン、ヒドロキシノリン等、多数の殺菌剤が用いられてきたが、それらの殺菌剤は前記の効果およびその持続性、安全性等の諸点で未だ充分なものか見出されていない。

本発明者等は、従来技術の弱点を改良せんとして既に研究した結果、

(1) 後記特定の微粒子状ゼオライトは、皮膚刺激なく人体に安全であること。

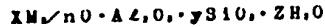
(2) 後記特定の微粒子状ゼオライトを頭髪用化粧料基剤に配合してなる頭髪用化粧料は、抗菌性(殺菌効果)、頭髪に良好なフケ防止効果、かゆみ防止効果、通り性および風合を付与し得ること。

等を見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、銀、銅、亜鉛からなる群

から選択された金属イオンの少なくとも一つを保持している微粒子状のゼオライトを含有していることを特徴とする頭髪用化粧料である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミニシリケートであって、一般には、



で表わされる。ここでMはナトリウム、カルシウム、カリウム、バリウム、ストロンチウム、且は金属イオンの原子価、x、y、zは係数である。ゼオライトはその組成比および細孔性、比表面積などの異なる多くの種類のものが知られている。

しかし、本発明に使用するゼオライトはアルミニシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分(前記一般式のM)に、銀、銅、亜鉛からなる群より選択された少なくとも一つの金属のイオンを保持しているゼオライトでなければならない。

また、本発明に使用する前記特定のゼオライトは、160~1000m²/gの比表面積を有しているものが望ましい。このようなゼオライトを含む頭

髪用化粧料は抗細菌性、フケ防止効果、かゆみ防止効果、櫛通り性および風合が特に優れている。

本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトは、例えば下記の如くして製造される。

銀イオン、銅イオンまたは亜鉛イオンとイオン交換可能なナトリウムイオンを保持しているゼオライト、例えばA型ゼオライト(組成は0.94Na_{0.0}Al₂O₃·1.92SiO₂·xH₂O)X型ゼオライト(組成は0.99Na_{0.0}Al₂O₃·2.55SiO₂·xH₂O)、Y型ゼオライト(組成は1.14Na_{0.0}Al₂O₃·4.90SiO₂·xH₂O)等に所要濃度の銀塩水溶液(例えば硝酸銀水溶液)、銅塩水溶液(例えば硫酸銅水溶液)または亜鉛塩水溶液(例えば塩化亜鉛水溶液)を添加した混合物を常温下に搅拌して、イオン交換反応すると、前記ゼオライトに保持されているナトリウムイオンが銀イオン、銅イオンまたは亜鉛イオンに交換されたゼオライト(銀ゼオライト、銅ゼオライトまたは亜鉛ゼオライト)を生成する。このイオン交換されたゼオライトを过滤した後、水洗して過剰の当該金属イオン(銀塩)

を除去し、その様乾燥してから粉碎すると、本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトが得られる。イオン交換に使用し得るゼオライトとしては、前記のA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト等が好ましく、天然モデルナイト、天然チャバサイト等も同様に使用し得る。

前記のナトリウムイオンを保持したゼオライト類のイオン交換反応(堿類)時に使用する当該金属塩水溶液の濃度は、銀塩水溶液(硝酸銀水溶液)では0.8モル以下(最も好ましくは0.1以下)、銅塩水溶液(硫酸銅水溶液)では0.05モル以下、亜鉛塩水溶液(塩化亜鉛水溶液)では2~8モルの範囲内が好ましい。

本発明に使用する上記の金属イオンを保持したゼオライト(純乾物基準)中に占める金属の量は、銀については50重量%以下、好ましくは0.001~5重量%であり、銅または亜鉛について8.5重量%以下、好ましくは0.01~1.5重量%である。本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトの平均粒径は2μ以下、最大粒径が10μ以下で

あれば、当該化粧料中に配合しやすく、かつ前記効果の点から好ましい。

本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトは人体に安全で皮膚刺激がなく、後記ドレイス(Draize)の方法に準じて皮膚刺激試験を行なった結果、動物皮膚刺激スコアーやヒト皮膚刺激スコアーやはいずれも0であって、皮膚刺激性がないことを確認している。[Draize, J. H., Association of Food and Drug Officials of the United States Appraisal of Safety of Chemicals in Foods Drugs and Cosmetics, 46 (1959), Texas State Department of Health, Austin]

本発明の頭髪用化粧料は、シャンプー、ヘアーリンス、ヘーコンディショナー、ヘアークリーム、ヘアーローション、ヘアーミルク、ヘアーオイルを包含し、かつ總称する。

本発明の前記特定の微粒子状ゼオライトの頭髪用化粧料への配合量は、組成物の重量(处方成分の全重量)に対して0.001~50重量%、好ま

しくは0.1～2.0重量%である。

本発明の頭髪用化粧料は、

- (1) 頭部常在菌の *Staphylococcus epidermidis* 等のグラム陽性菌に対して長時間、持続性のある殺菌効果を発揮し、頭部のフケおよびかゆみの発生を未然に防止し得る。
- (2) 頭皮における皮脂成分の分解生成物を容易に脱着して頭髪のフケおよびかゆみの発生原因を除去し得る。
- (3) 本発明の前記微粒子状ゼオライトが頭髪に容易に脱着して頭髪の衛生性を向上し、風合を良好ならしめる。

等、その商品価値は極めて高い。

以下、実施例について説明する。

なお、実施例に示した部とは、重量部を、%とは重量%を意味する。また、実施例に示した抗菌力、毛髪の衛生性、官能テスト(毛髪の風合、フケ防止効果、かゆみ防止効果)等の試験法は次の通りである。

(2) 毛髪の衛生性(動摩擦係数)試験

処理毛髪の衛生性を調べる為に、毛髪4gを試料化粧料0.5gで処理した後、その動摩擦係数をレーター法摩擦測定機で測定した。尚、この値が小さいほど衛生性が良い事を示す。

(3) 官能試験法

下記の各試験は、男性10名、女性10名の計20名のパネラーにより実施した。

①風合

衛生性テスト用の処理毛髪の毛束における処理前後の柔軟性を比較した。

数値はパネラー20人中、処理後柔軟である事を認めた人数により表わした。

②フケ防止効果、かゆみ防止効果

試料化粧料は1日1回使用する事として、2週間の巡回試験を行なった。試験開始時と試験終了後のフケ、かゆみを比較し、試験終了時のフケの量が少ない場合は、フケ防止効果が良好であることを認めるとして、同じくかゆみを感じない場合は、かゆみ防止効果が良好

(1) 抗菌力試験

①菌の前培養板調製

頭部常在菌である *Staphylococcus epidermidis* を使用し、SCDフロス(培地)中にて32℃、48時間振とう培養した。

②サンプル調製

各化粧料サンプルをSCDフロス(培地)で10%になる様に調製した。

③実験

5.0mL容の三角フラスコに調製サンプル1.0mLと前培養液0.1mLを配合投入する。これを32℃に振とう培養を行ない、48時間後、各試験液1mL中の菌数をプレートコロニーカウンター法(32℃、72時間、SCD寒天培地)にて、測定した。

④評価

死滅率を以下の式にて求めた。

$$\text{死滅率} = 100 - \frac{\text{サンプル添加時の生存菌数} (\log_{10} \text{2日})}{\text{サンプル未添加時の生存菌数} (\log_{10} \text{2日})} \times 100$$

この値が大きいほど抗菌力は高い。

であることを認めるとした。

数値は、パネラー20人中の効果を認めた人数で表わした。

実施例1

(1) 本発明に使用する銀-Y型ゼオライトの製造
ゼオライト系であるY-Y型ゼオライト(組成は、 $1.14\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 4.90\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)(粒子径は0.6μ、比表面積は90.8m²/g)の乾燥物25.0gに1/10M硝酸銀水溶液500mLを加えて得られた配合物を密閉にて5時間攪拌下に保持してイオン交換を行なった。このイオン交換法により得られた銀-Y型ゼオライトを汎過した後、水洗して過剰の銀イオンを除去した。

次に水洗済みの銀-Y型ゼオライトを100～105℃で乾燥してから粉碎して銀-Y型ゼオライトの銀粉末を得た。得られた銀-Y型ゼオライト乾燥物の銀含有量は2.08%、比表面積は87.5m²/g、粒子径は平均0.6μであった。

(2) 本発明のヘアーカリームの調製

前記(1)で得られた銀- Y 型ゼオライト0.1部を水7.6.9部の中に均一に分散した分散液(80℃)を、セチルアルコール5部、液状パラフィン10部、ポリオキシエチレン(B0=5モル)セチルエーテル8部、ステアリン酸モノグリセリド2部およびラノリン脂肪酸イソプロピルエステル8部からなる均一配合物の溶融物(80℃)の中に搅拌下に添加して乳化した後、80℃に冷却して、本発明のヘアーカリームを調製した。

(3) 本発明のヘアーカリームの性能

前記(2)で得られた本発明のヘアーカリームを毛髪に使用した場合の効果(性能)について、前記の試験法によってしらべた。

その結果、撫過り試験の動摩擦係数は0.144で撫過りは極めて良好であった。

官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中18人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中17人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であ

った。

また、このヘアーカリームの抗菌力は死滅率として100%であった。

比較例1

実施例1の(3)で使用した銀- Y 型ゼオライトを使用せず、かつ水を7.7部使用する他は、実施例1と同様に行なって、比較(対照)のヘアーカリームを調製した。得られた比較のヘアーカリームを使用した毛髪の動摩擦係数は0.233で撫過り性は不良であった。また官能テストにおける風合が良好であると答えた人は20人中2人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中2人であった。また、このヘアーカリームの抗菌力は死滅率として0%であった。

比較例2

本発明の銀- Y 型ゼオライトの代りに、実施例1の(1)で使用したゼオライト素材の Y -型ゼオライトを使用する他は、実施例1の(3)と同様に行なって、比較のヘアーカリームを調製した。

得られたこのヘアーカリームを使用した毛髪の動摩擦係数は0.160で撫過りは極めて良好であった。また官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中19人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。また、このヘアーカリームの抗菌力は死滅率として98%であった。

実施例2

実施例2

(1) 本発明に使用する銀- Y 型ゼオライトの製造

1/10M硝酸銀水溶液の代りに1/20M FeCl_3 水溶液1と使用する他は、実施例1の(1)と同様にイオン交換を行なって、銀- Y 型ゼオライトの乾燥粉末を得た。得られた銀- Y 型ゼオライトの乾燥品の銀含有量は8.70%、比表面積は9.03 m^2/g 、粒子径は平均1.6 μ であった。

(2) 本発明のヘアーカリームとその性能

銀- Y 型ゼオライトの代りに上記の銀- Y 型ゼオライトを使用する他は、実施例1の(2)と同様に行なって、本発明のヘアーカリームを調製した。

(1) 本発明に使用する亜鉛- Y 型ゼオライトの製造

1/10M硝酸銀水溶液の代りに、2M塩化亜鉛水溶液1と使用する他は、実施例1の(1)と同様にイオン交換を行なって、亜鉛- Y 型ゼオライトの乾燥粉末を得た。得られた亜鉛- Y 型ゼオライトの乾燥品の亜鉛含有量は10.9%、比表面積は8.46 m^2/g 、粒子径は平均0.6 μ であった。

(2) 本発明のヘアーカリームとその性能

銀- Y 型ゼオライトの代りに、上記の亜鉛- Y 型ゼオライトを使用する他は、実施例1の(2)と同

様に行なって、本発明のヘアークリームを調製した。

このヘアークリームを使用した毛髪の動摩擦係数は0.161で梳通りは極めて良好であった。また、官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中18人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。また、このヘアークリームの抗菌力は死滅率として100%であった。

実施例4

実施例2の(1)で調製した剝一Y型ゼオライト1部と水7.5部とポリオキシエチレン(E.0=8モル)ラクリルエーテル1.6部とドデシル硫酸ナトリウム2部とヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド7部を攪拌下に混合して本発明のシャンプーを調製した。

得られたシャンプーを使用した毛髪の動摩擦係数は0.182で梳通りは極めて良好であった。また官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中8人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中2人であった。またこのシャンプーの抗菌力は死滅率として0%であった。

粒子径は1.6μ、比表面積は888m²/gを使用する他は、実施例8の(1)と同様にイオン交換および後処理を行なって、本発明に使用する曲鉛一X型ゼオライトの粒粉末を調製した。得られた曲鉛一X型ゼオライトの乾燥品の曲鉛含青量は0.82%、比表面積は826m²/g、平均粒径は1.6μであった。

(2) 本発明のヘアーリンスとその性能

前記(1)で得られた曲鉛一X型ゼオライト5部、水7.1部、塩化スチアリルトリメチルアンモニウム1部、硫酸バラフィン1部、ラノリン酸イソブロヒルエステル0.5部、セチルアルコール2部、ポリオキシエチレン(E.0=5モル)オレイルエーテル1部、ステアリン酸モノグリセライド0.5部およびクリセリン8部を攪拌下に混合して、本発明のヘアーリンスを調製した。得られたヘアーリンスを使用した毛髪の動摩擦係数は0.129で、梳通りは極めて良好であった。また官能テストにおける風合が良好であると答えた人は20人中20人、フケ防止効果が良好であると答えた人は

た人は20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。また、このシャンプーの抗菌力は死滅率として100%であった。

比較例8

剝一Y型ゼオライトを使用せず、かつ水を7.6部使用する他は、実施例4と同様に行なって比較(対照)のシャンプーを調製した。

得られたシャンプーを使用した毛髪の動摩擦係数は0.248で梳通りは不良であった。また官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中8人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中2人であった。またこのシャンプーの抗菌力は死滅率として0%であった。

実施例5

(1) 本発明に使用する曲鉛一X型ゼオライトの製造
X型ゼオライトの代りに、X型ゼオライト(組成は0.99Na₂O·Al₂O₃·2.55SiO₂·3H₂O)

20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。また、このヘアーリンスの抗菌力は死滅率として100%であった。

比較例4

実施例5の(1)で得られた曲鉛一X型ゼオライトを使用せず、かつ水を7.6部使用する他は実施例5の(2)と同様に行なって、比較(対照)のヘアーリンスを調製した。得られたヘアーリンスを使用した毛髪の動摩擦係数は0.171であった。また官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中8人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中4人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中2人であった。また、このヘアーリンスの抗菌力は死滅率として40%であった。

実施例6

(1) 本発明に使用する曲鉛一X型ゼオライトの製造
実施例1の(1)で使用したY型ゼオライトの代りにA型ゼオライト(組成は、0.94Na₂O·Al₂O₃·2.55SiO₂·3H₂O)

0.1-1.92810.0-XH,0、粒子径は1.1μ、比表面積は664m²/g)を使用する他は、実施例1の(1)と同様にイオン交換および後処理を行なって、本発明に使用する銀- A 型セオライトを調製した。得られた銀- A 型セオライトの乾燥品の銀含有量は2.39%、比表面積は629m²/g、平均粒径は1.1μであった。

(2) 本発明のヘアーローションとその性能

前記(1)で得られた銀- A 型セオライト0.1部、水4.3.4部、エチルアルコール5.0部、ラーメントール0.5部、グリセリン5部および香料1部を搅拌下に混ぜて、本発明のヘアーローションを調製した。

得られたヘアーローションを使用した毛髪の動摩擦係数は0.1×8で歯通りは極めて良好であった。また官能テストにおける感覚が良好であると答えた人は20人中18人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。

比較例5

実施例6の(1)で得られた銀- A 型セオライトを使用せず、かつ水を4.8.5部使用する他は、実施例6の(2)と同様に行なって、比較(対照)のヘアーローションを調製した。得られたヘアーローションを使用した毛髪の動摩擦係数は0.221で歯通りは不良であった。また官能テストにおける毛髪の感覚が良好であると答えた人は20人中2人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人であった。

実施例7

実施例1の(2)で使用した銀- A 型セオライトの配合量を後記第1表に示す如く、発化せしめた場合のヘアクリームの性格をしらべた。その結果を第1表に示した。第1表の結果からも明らかなように、銀- A 型セオライトの配合量は、組成物の重量(处方成分の全重量)に対して0.001~6.0重量%が好ましく、より好ましくは0.1~2.0重量%である。

第1表

配合率 (%)	抗菌性試験 (死滅率) (%)	櫛通り試験 (動マサツ係数)	官能試験値		
			感 覚	フケ防 止効 果	かゆみ防 止効 果
0	0	0.233	5人	1人	2人
0.0001	2.0	0.207	7	5	6
0.001	8.0	0.175	15	12	14
0.01	10.0	0.164	16	16	15
0.1	10.0	0.144	18	17	18
1.0	10.0	0.156	19	18	20
10.0	10.0	0.148	18	19	19
20.0	10.0	0.159	18	17	18
50.0	10.0	0.197	16	15	16
60.0	10.0	測定不能	粘土状のヘアクリームを生成し、毛髪の処理が不可能		

※ パネラー20人中、良好であると答えた人数を示す。